

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

13.7.2004

REC'D 29 JUL 2004	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 7月16日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-197874  
[ST. 10/C]: [JP2003-197874]

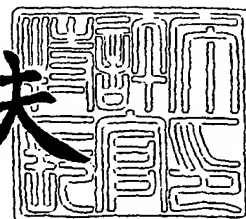
出 願 人  
Applicant(s): 東京応化工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 J12254A1

【提出日】 平成15年 7月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/11

【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物及びレジストパターン形成  
方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業  
株式会社内

【氏名】 増田 靖男

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業  
株式会社内

【氏名】 奥井 俊樹

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100106909

【弁理士】

【氏名又は名称】 棚井 澄雄

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106057

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳井 則子

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117103

【プルーフの要否】 要

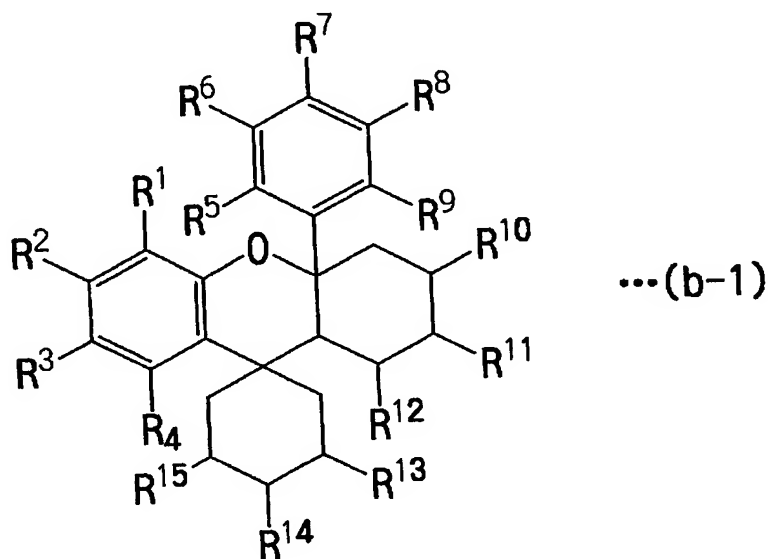
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物及びレジストパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 全フェノール性水酸基の水素原子の一部が 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂と、(B) 下記一般式 (b-1)

【化 1】



[式中、R<sup>1</sup>～R<sup>9</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を表し、これらのうち少なくとも 1 つはヒドロキシ基であり；R<sup>10</sup>～R<sup>15</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す]

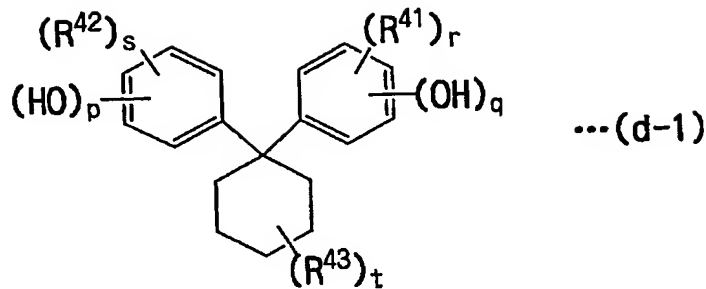
で表される溶解促進剤とを含むことを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 2】 前記 (A) 成分は、分別処理により、低核体の含有量が、該分別処理前の 80 質量%以下に低減されている分別樹脂である請求項 1 記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 3】 さらに (C) 感光剤を含む請求項 1 又は 2 記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 4】 さらに (D) 下記一般式 (d-1)

## 【化 2】



[式中、 $R^{41} \sim R^{43}$ はそれぞれ独立に低級アルキル基、シクロアルキル基、又は低級アルコキシ基を表し； $p$ 、 $q$ は1～3の整数を表し； $r$ 、 $s$ 、 $t$ は0、又は1～3の整数を表す]

で表される溶解促進剤を含む請求項1～3のいずれか1項に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載のポジ型フォトレジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明はポジ型フォトレジスト組成物及びレジストパターン形成方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来、 $i$ 線（365 nm）を用いたホトリソグラフィ技術において、半導体素子や液晶素子の製造には、主に、アルカリ可溶性樹脂と、感光剤であるキノンジアジド基含有化合物とを含有するポジ型フォトレジスト組成物が用いられている。このポジ型フォトレジスト組成物は、半導体素子や液晶素子の製造分野においては、実用に耐え得る特性を有している。しかし、厚膜プロセスを必要とする製造分野、例えば、巨大磁気抵抗（GMR：Giant Magnetoresistive）ヘッドや磁気抵抗（MR：Magnetoresistive）ヘッド等の磁気ヘッド、とくに記録ヘッド（

磁気ヘッド) の上部磁極を形成する分野などにおいては、例えば 3  $\mu$ m 以上の厚膜条件下で、高アスペクト比のスペースパターンを垂直性よく形成することが必要とされており、従来の i 線用のポジ型フォトリソレジスト組成物を用いて、このような厚膜条件下でレジストパターンを垂直性よく形成することは困難である。

#### 【0003】

これに対し、ポジ型フォトリソレジスト組成物に溶解促進剤（フェノール性水酸基を有する低分子化合物）を配合することが提案されている。例えば特許文献 1 には、アルカリ可溶性樹脂と、感放射線性成分としてのキノンジアジド化合物と、フェノール性水酸基を有する特定の化合物とを含有してなるポジ型レジスト組成物が記載されている。しかし、当該レジスト組成物では、例えば 3  $\mu$ m 以上の厚膜条件下で、解像性に優れるパターンを垂直性よく形成することが困難である。

#### 【0004】

また、特許文献 2～5 には、厚膜条件下での露光プロセスに適した材料として、全フェノール性水酸基の水素原子の一部が 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂を含有するポジ型フォトリソレジスト組成物が記載されている。

しかし、本発明者らの検討によれば、当該レジスト組成物に、一般的に溶解促進剤として用いられている溶解促進剤、例えばトリスフェノール系溶解促進剤を用いると、耐熱性が著しく低下するという問題が生じる。また、これらの溶解促進剤には十分な溶解促進効果が見られず、レジストの現像速度が十分に得られないという問題もある。

#### 【0005】

##### 【特許文献 1】

特許第 2629990 号明細書

##### 【特許文献 2】

特開 2001-312052 号公報

##### 【特許文献 3】

特開 2001-312059 号公報

##### 【特許文献 4】

特開 2001-312060 号公報

【特許文献 5】

特開 2001-312066 号公報

【0006】

したがって、本発明の目的は、耐熱性、溶解性が高く、基板上に例えば  $3\ \mu\text{m}$  以上の厚膜条件下でレジストパターンを形成する際に、解像性、垂直性に優れるパターンを形成することができるポジ型フォトリソレジスト組成物、及びレジストパターンの形成方法を提供することにある。

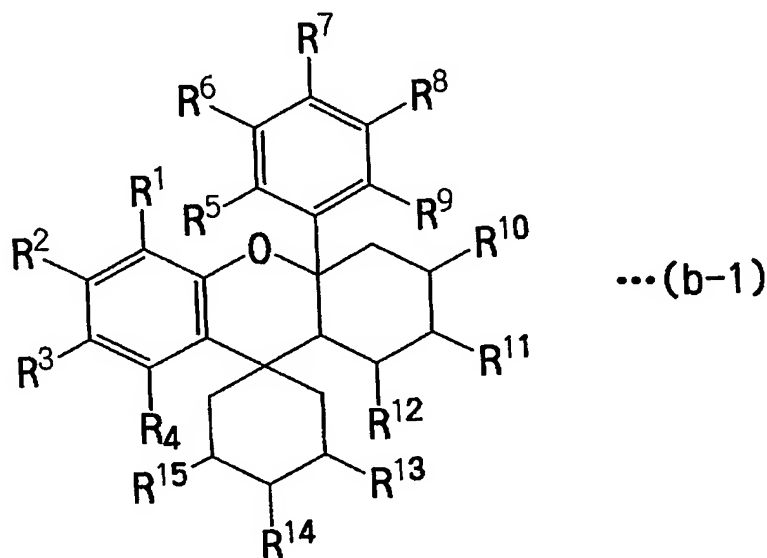
【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究を行った結果、特定のアルカリ可溶性ノボラック樹脂と、特定の溶解促進剤とを含むポジ型フォトリソレジスト組成物が前記の目的を解決することを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、(A) 全フェノール性水酸基の水素原子の一部が 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂と、(B) 下記一般式 (b-1)

【化 3】



[式中、 $R^1 \sim R^9$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を表し、これらのうち少なくとも 1 つはヒドロキシ基であり； $R^{10}$

0～R15はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す]

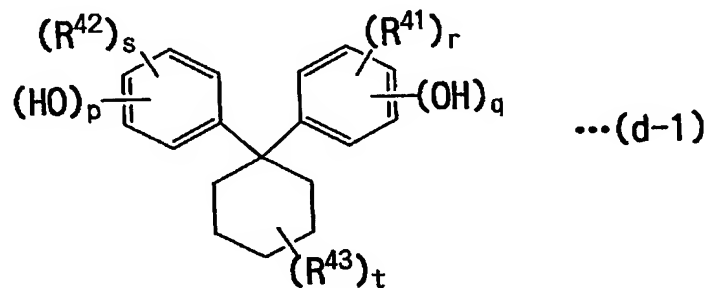
で表される溶解促進剤とを含むことを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物を提供するものである。

本発明において、前記(A)成分は、分別処理により、低核体の含有量が、該分別処理前の80質量%以下に低減されている分別樹脂であることが好ましい。

本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、形成しようとするレジストパターンの膜厚に応じて、さらに(C)感光剤を含むことが好ましい。

本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、必要に応じて、さらに(D)下記一般式(d-1)

【化4】



[式中、R41～R43はそれぞれ独立に低級アルキル基、シクロアルキル基、又は低級アルコキシ基を表し；p、qは1～3の整数を表し；r、s、tは0、又は1～3の整数を表す]

で表される溶解促進剤を含むことが好ましい。

また、本発明は、前記ポジ型フォトレジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターンの形成方法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

《ポジ型フォトレジスト組成物》

本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、(A)成分と(B)成分とを含むこ



とを特徴とするものである。(A)成分に対して(B)成分を組み合わせることにより、耐熱性、溶解性が高く、基板上に例えば $3\mu\text{m}$ 以上の厚膜条件下でレジストパターンを形成する際に、解像性、垂直性に優れるパターンを形成することができる。

#### 【0009】

##### <(A)成分>

(A)成分は、全フェノール性水酸基の水素原子の一部が、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂である。

(A)成分は、例えば特開平10-97066号公報に記載されているような常法に従い、フェノール化合物と縮合剤との脱水縮合反応により合成された重縮合生成物と、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化反応により合成することができる。

#### 【0010】

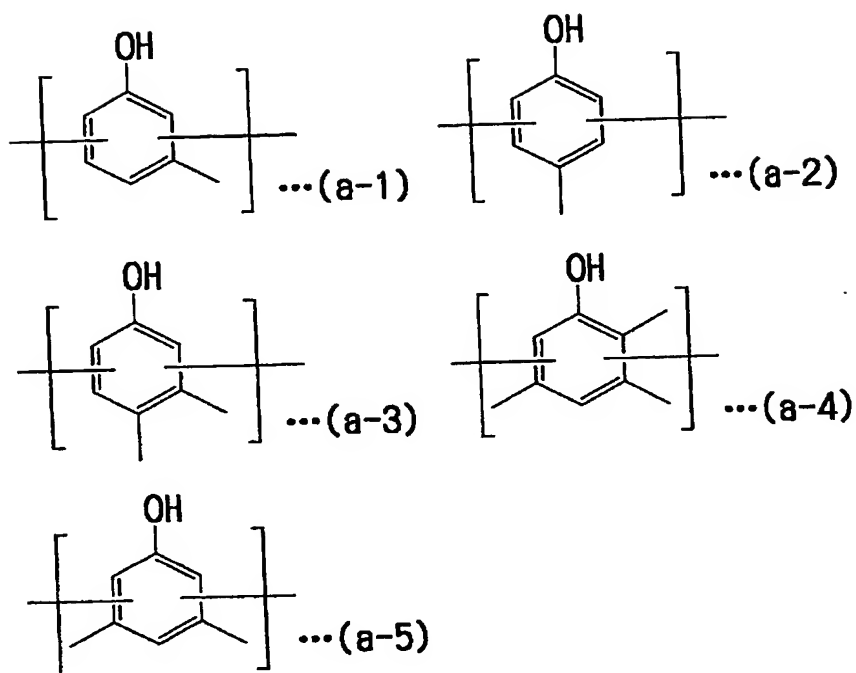
ここで使用され得る1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物としては、例えば、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド等のキノンジアジド化合物のハロゲン化物が挙げられる。

#### 【0011】

前記フェノール化合物としては、下記式(a-1)～(a-5)で表される構成単位に対応するフェノール化合物が挙げられる。

#### 【0012】

## 【化 5】



## 【0013】

例えば、前記一般式 (a-1) で表される構成単位に対応するフェノール化合物としては、*m*-クレゾール、前記一般式 (a-2) で表される構成単位に対応するフェノール化合物としては *p*-クレゾール、前記一般式 (a-3) で表される構成単位に対応するフェノール化合物としては 3,4-キシレノール、前記一般式 (a-4) で表される構成単位に対応するフェノール化合物としては 2,3,5-トリメチルフェノール、及び前記一般式 (a-5) で表される構成単位に対応するフェノール化合物としては 3,5-キシレノールが挙げられる。

また、上記以外のフェノール化合物も使用可能であるが、これらは全フェノール化合物中の 10 モル% 以下の範囲で用いられることが、本発明のポジ型フォトレジスト組成物の諸特性を損なわない点で望ましい。

## 【0014】

前記縮合剤としては、従来からフェノールノボラック樹脂の合成に用いられてきたアルデヒド類、及びケトン類が挙げられ、中でもアルデヒド類、特にホルムアルデヒドが好適に用いられる。

## 【0015】

(A) 成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) によるポリスチレン換算質量平均分子量 ( $M_w$ ) は、1000~50000が好ましく、2000~20000がより好ましい。 $M_w$ が1000未満であると現像時に顕著な未露光部の膜減りが起こり、レジストパターンの形成が困難となる傾向にある。また、 $M_w$ が50000を超えると、現像速度や解像性が著しく低下する傾向にある。

#### 【0016】

また、(A) 成分は、分別処理により、低核体の含有量が、該分別処理前の80質量%以下、より好ましくは50質量%以下に低減されている分別樹脂であることが好ましい。

ここで、低核体とは、上述のようなフェノール化合物、すなわちフェノール系モノマーと、該フェノール系モノマー2分子から得られるダイマー、該フェノール系モノマー3分子から得られるトリマー等を意味する。

このような分別樹脂を用いることにより、レジストパターン断面形状の垂直性がさらに良好になり、現像後の基板上に残渣 (スカム) が発生しにくく、解像性が向上する。また耐熱性に優れる傾向があり好ましい。

#### 【0017】

分別処理は、公知の分別処理方法により行うことができ、例えば以下のような分別沈殿処理によって行うことができる。まず、上述したように、フェノール化合物と縮合剤との脱水縮合反応を行った後、得られた重縮合生成物 (ノボラック樹脂) を極性溶媒に溶解し、この溶液に対し、水、ヘプタン、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサン等の貧溶媒を加える。このとき、低核体は比較的溶解度が高いため、貧溶媒に溶解したままであるので、析出物をろ取することにより、低核体の含有量が低減された分別樹脂を得ることができる。

前記極性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル、テトラヒドロフラン等の環状エーテルなどを挙げることができる。

#### 【0018】

(A) 成分中の低核体の含有量は、GPC測定の結果から確認することができる。つまり、GPCチャートからは、合成したフェノールノボラック樹脂の分子量分布を確認することができ、低核体の溶出時間に該当するピークの強度比を測定することにより、その含有量を算出することができる。なお、低核体の溶出時間は、測定手段により異なるため、カラム、溶離液、流量、温度、検出器、サンプル濃度、注入量、測定器等の特定が重要である。なお、本発明においては、下記の測定手段を用いることにより、フェノール系モノマーの溶出時間は23～25分付近に、ダイマーの溶出時間は22分付近に、トリマーの溶出時間は21分付近にそれぞれ帰属できる。

#### 【0019】

[本発明におけるGPCの測定手段]

(1) 試料20mgをテトラヒドロフラン (THF) 10mlに溶解し、試料溶液を調製する。

(2) (1) の試料溶液10 $\mu$ lを下記のGPC測定装置に注入し、28分間流してUV波長 $\lambda=280$ nm付近で検出される試料の溶出時間を測定する。

(測定装置) ガードカラム (製品名「KF-G」; Shodex社製) と3本の分離カラム (6 $\mu$ m粒径のスチレン-ジビニルベンゼン共重合体を充填剤としたカラムサイズ8 $\mu$ m (径)  $\times$  300mm (長さ)、製品名「KF-801」; Shodex社製) を備え、分離カラム温度は、オーブンを使用して40 $^{\circ}$ Cに設定したGPC測定装置 (製品名「GPC SYSTEM 11」; Shodex社製) を用い、テトラヒドロフラン (THF) の溶離液の送液速度は、1.0ml/minの条件で行う。

#### 【0020】

また、分別樹脂の分散度 [ $M_w$ /数平均分子量 ( $M_n$ )] は、3.0以下が好ましく、中でも2.2～2.8のものがとくに好ましい。 $M_w/M_n$ が3.0を越えるとスペースパターン (レジストパターン) 上部が広がり、解像性が劣化し、レジストパターン断面形状の垂直性が悪くなる傾向にある。この傾向は、とくに露光時の光の焦点がプラス側にずれた場合 (焦点がレジスト被膜の底部側にずれた場合) に顕著にみられ、結果として焦点深度幅特性は低下する。

## 【0021】

(A) 成分は、前記一般式 (a-1) の構成単位；前記一般式 (a-2) 及び (a-3) から選ばれる少なくとも 1 種の構成単位；前記一般式 (a-4) 及び (a-5) から選ばれる少なくとも 1 種の構成単位を含有する樹脂であることが好ましい。当該樹脂を用いることにより、 $3\mu\text{m}$  以上、とくに  $6\sim 8\mu\text{m}$  程度の厚膜条件下で、耐熱性に優れる幅  $0.8\mu\text{m}$  以下の高アスペクト比のレジストパターンを垂直性よく形成することができる。中でもとくに前記一般式 (a-1)、(a-2)、及び (a-4) で表される構成単位を含有するものは、感度、解像性、及びレジストパターン断面形状の垂直性に優れて好ましい。

## 【0022】

また、(A) 成分は、全フェノール系構成単位中、前記一般式 (a-1) の構成単位を 25～55 モル%；前記一般式 (a-2) 及び (a-3) から選ばれる少なくとも 1 種の構成単位を 15～45 モル%；前記一般式 (a-4) 及び (a-5) から選ばれる少なくとも 1 種の構成単位を 15～45 モル%の範囲で含有することが好ましい。一般式 (a-1) の構成単位が 25 モル%未満であると、感度及び耐熱性が劣る傾向があり、55 モル%を超えると膜減りが大きくなる傾向がある。また、一般式 (a-2) 及び (a-3) から選ばれる少なくとも 1 種の構成単位が 15 モル%未満であると、解像性が低下する傾向があり、45 モル%を超えると感度及び耐熱性が劣り、スカムが発生する傾向がある。また、一般式 (a-4) 及び (a-5) から選ばれる少なくとも 1 種の構成単位が 15 モル%未満であると、レジストパターン断面形状の垂直性及び耐熱性が劣る傾向があり、45 モル%を超えると感度が著しく低下する傾向がある。

## 【0023】

(A) 成分において、全フェノール性水酸基の水素原子が 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されている割合、すなわちエステル化反応の反応率は、好ましくは 2～10 モル%、より好ましくは 3～7 モル%、さらに好ましくは 3～5 モル%である。反応率が 2 モル%未満であると、未露光部分の膜減り傾向が大きく、スペースパターン上部が広がるため好ましくなく、10 モル%を超えると、i 線等に対する透過率が低くなり、著しい感度の低下や、スペースパ

ターン上部が広がるなどにより、断面形状の垂直性が悪くなり、好ましくない。

#### 【0024】

##### < (B) 成分 >

(B) 成分は、上記一般式 (b-1) で表される溶解促進剤である。通常、溶解促進剤が加わると、著しくレジストの耐熱性が低下する傾向にあるが、(B) 成分を上記 (A) 成分と組み合わせて配合することにより、得られるポジ型フォトリソ組成物を用いて、形成されたレジストパターンは、耐熱性の低下が少なく、解像性や断面形状の垂直性に優れる。また、溶解性に優れるため、現像時間が短く好ましい。この効果は、特に、例えば  $3\mu\text{m}$  以上の厚膜条件下において顕著である。

#### 【0025】

一般式 (b-1) 中、 $R^1 \sim R^9$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を表す。これらのうち少なくとも1つはヒドロキシ基であり、好ましくは、 $R^1 \sim R^4$  のうちの少なくとも1つと、 $R^5 \sim R^9$  のうちの少なくとも1つがヒドロキシ基である。 $R^1 \sim R^9$  のアルキル基としては、直鎖でも分岐でもよく、好ましくは炭素原子数1~5、より好ましくは炭素原子数1~3である。

$R^{10} \sim R^{15}$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。 $R^{10} \sim R^{15}$  のアルキル基としては、直鎖でも分岐でもよく、炭素原子数1~10のアルキル基が好ましい。アルケニル基としては、炭素原子数1~4のアルケニル基が好ましい。

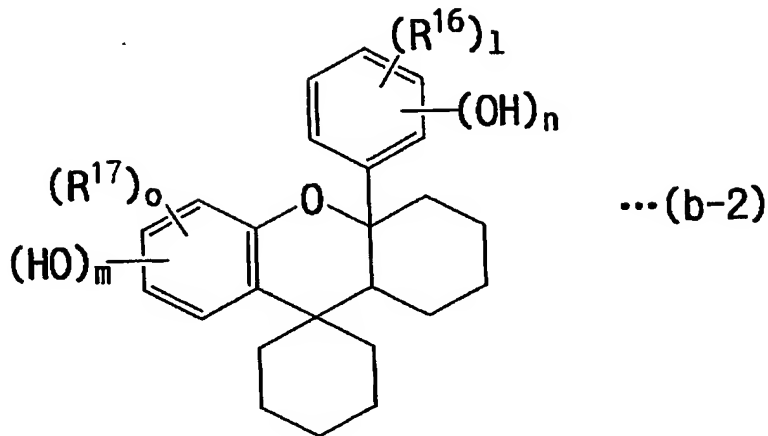
ヒドロキシ基の数が多いほど、また、 $R^1 \sim R^{15}$  が嵩高くない基であるほど、(B) 成分の溶解促進効果が高くなる。したがって、 $R^1 \sim R^{15}$  の種類は、(A) 成分のアルカリ溶解性等を考慮して、適宜決定すればよく、例えば、(A) 成分のアルカリ溶解性が低い場合は、(B) 成分の溶解促進効果を大きくし、(A) 成分のアルカリ溶解性が高い場合は、(B) 成分の溶解促進効果を小さくすることによって、得られるポジ型フォトリソ組成物のアルカリ溶解性を調節することができる。

#### 【0026】

(B) 成分として、より具体的には、下記式 (b-2) で表される化合物が挙げられる。

【0027】

【化6】



【0028】

式中、R16、R17はそれぞれ独立に、アルキル基を表す。アルキル基としては、直鎖でも分岐でもよく、好ましくは炭素原子数1～5、より好ましくは炭素原子数1～3である。

m、nは1～3、好ましくは1～2の整数を表す。

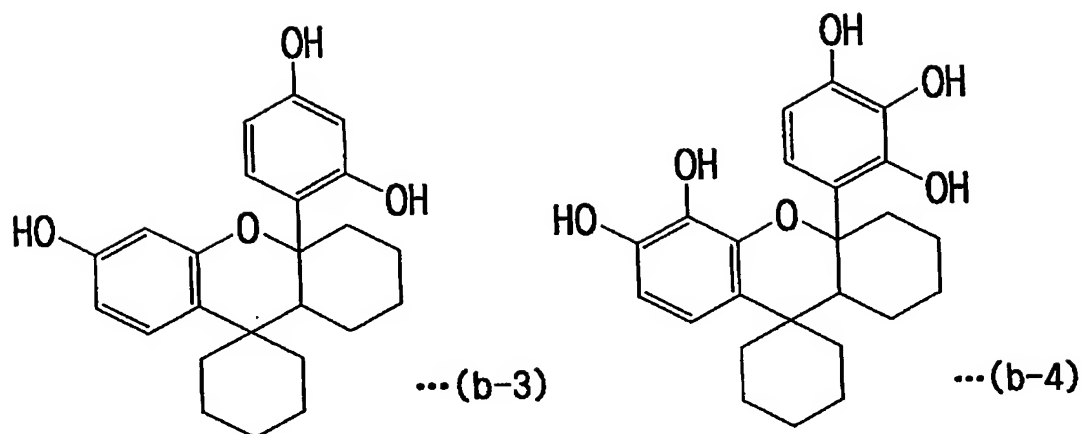
l、oは0、又は1～3の整数を表す。

【0029】

(B) 成分として、より具体的には、下記式 (b-3)、(b-4) で表される化合物が挙げられる。

【0030】

## 【化 7】



## 【0031】

(B) 成分は、一種単独でも、また二種以上を混合して用いてもよい。

(B) 成分の配合量は、前記 (A) 成分に対して、好ましくは 3 ~ 30 質量%、より好ましくは 5 ~ 20 質量%となる量である。配合量を上記範囲内とすることにより、本発明の効果が充分なものとなる。

## 【0032】

## &lt; (C) 成分 &gt;

本発明のポジ型フォトリソレジスト組成物には、さらに、膜厚に応じて (C) 成分として、感光剤を配合することが好ましい。特に、膜厚 4  $\mu\text{m}$  以下、例えば 3  $\mu\text{m}$  付近の比較的薄い膜厚条件でレジストパターンを形成する場合に (C) 成分を配合すると、基板からの反射、特に段差が付いた基板からの反射によるレジストパターンの劣化を低減することができる。

これは、比較的薄い膜厚条件下では、膜厚による光の吸収効果が十分に得られず、基板からの強い反射の影響を受けるが、新たに加わる感光剤が光の吸収効果を補うためである。

このような効果は同様に、レジスト内の (A) 成分に由来する 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基の反応率を上げて基板からの反射の影響を低減することでも得られるが、感度や解像力の低下を引き起こし、特に高解像、高感度を必要とする分野では好ましくない。

これに対し、(C) 成分を配合にすると、感度や解像性を落とすことなく、基



板からの反射によるレジストパターンの劣化を低減することができる。

したがって、膜厚が例えば 4 ~ 3  $\mu\text{m}$  程度の用途に用いる場合は、フォトレジスト組成物が前記 (C) 成分を含有することが好ましい。

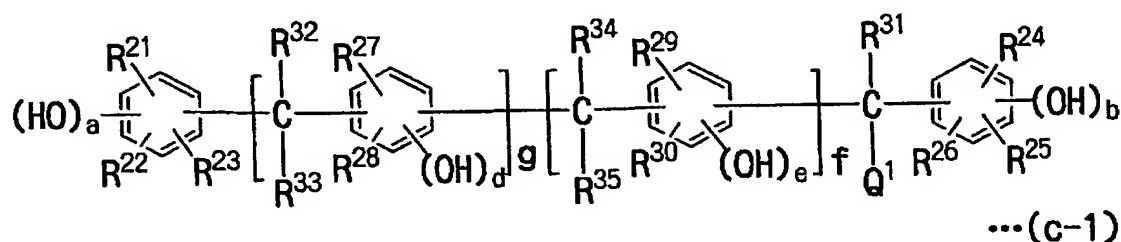
### 【0033】

(C) 成分としては、ナフトキノンジアジドエステル化物を挙げることができる。ナフトキノンジアジドエステル化物としては、一般にポジ型ホトレジスト組成物において感光剤として用いられているものであれば特に制限なく、1 種又は 2 種以上任意に選択して用いることができる。

その中でも特に下記一般式 (c-1)

### 【0034】

【化 8】

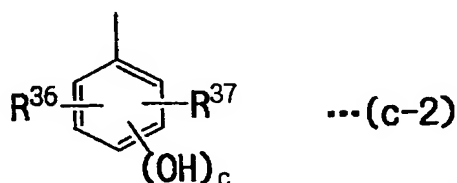


### 【0035】

〔式中、R<sup>21</sup> ~ R<sup>30</sup> はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基、又は炭素原子数 3 ~ 6 のシクロアルキル基を表し；R<sup>32</sup> ~ R<sup>35</sup> はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基を表し；R<sup>31</sup> が水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基の場合は、Q<sup>1</sup> は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は下記化学式 (c-2) で表される残基

### 【0036】

【化 9】



## 【0037】

(式中、 $R^{36}$  及び  $R^{37}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 1～6 のアルコキシ基、又は炭素原子数 3～6 のシクロアルキル基を表し； $c$  は 1～3 の整数を示す) であり、 $Q^1$  が  $R^{31}$  の末端と結合する場合は、 $Q^1$  は  $R^{31}$  及び、 $Q^1$  と  $R^{31}$  との間の炭素原子とともに、炭素鎖 3～6 のシクロアルキル基を表し； $a$ 、 $b$  は 1～3 の整数を表し； $d$ 、 $e$  は 0～3 の整数を表し； $f$ 、 $g$  は  $f+g=0\sim3$  となる整数を表す。]

## 【0038】

で表されるフェノール化合物と、ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化物が好ましい。

## 【0039】

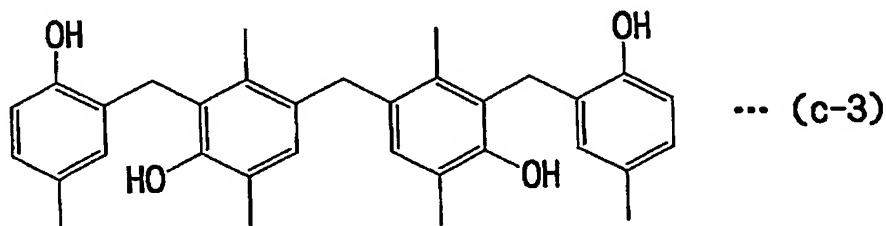
なお、 $Q^1$  と  $R^{31}$  及び、 $Q^1$  と  $R^{31}$  との間の炭素原子とともに、炭素鎖 3～6 のシクロアルキル基を形成する場合には、 $Q^1$  と  $R^{31}$  は結合して、炭素数 2～5 のアルキレン基を形成している。

## 【0040】

中でも、下記式 (c-3)

## 【0041】

【化10】



## 【0042】

で表されるフェノール化合物が好ましい。

## 【0043】

また、式 (c-3) のフェノール化合物以外に当該一般式 (c-1) に該当するフェノール化合物としては：

トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (4-ヒドロキシ-3-メチ

ルフェニル) - 2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル) - 2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) - 4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) - 3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) - 2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル) - 4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル) - 3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル) - 2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) - 3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル) - 3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル) - 2, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル) - 3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) - 4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) - 3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) - 2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) - 3, 4-ジヒドロキシフェニルメタンなどのトリスフェノール型化合物；

#### 【0044】

2, 4-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル) - 5-ヒドロキシフェノール、2, 6-ビス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル) - 4-メチルフェノール等のリニア型3核体フェノール化合物；

1, 1-ビス[3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) - 4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル] イソプロパン、ビス[2, 5-ジメチル-3-(4-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) - 4-ヒドロキシフェニル] メタン、ビス[2, 5-ジメチル-3-(4-ヒドロキシベンジル) - 4-ヒドロキシフェニル] メタン、ビス[3-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル) - 4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル] メタン、ビス[3-(3, 5-ジメチル

ル-4-ヒドロキシベンジル)-4-ヒドロキシ-5-エチルフェニル]メタン、ビス[3-(3,5-ジエチル-4-ヒドロキシベンジル)-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル]メタン、ビス[3-(3,5-ジエチル-4-ヒドロキシベンジル)-4-ヒドロキシ-5-エチルフェニル]メタン、ビス[2-ヒドロキシ-3-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)-5-メチルフェニル]メタン、ビス[2-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-5-メチルフェニル]メタン、ビス[4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-5-メチルフェニル]メタン、ビス[2,5-ジメチル-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-ヒドロキシフェニル]メタン等のリニア型4核体フェノール化合物；

2,4-ビス[2-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシベンジル)-5-メチルベンジル]-6-シクロヘキシルフェノール、2,4-ビス[4-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシベンジル)-5-メチルベンジル]-6-シクロヘキシルフェノール、2,6-ビス[2,5-ジメチル-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-ヒドロキシベンジル]-4-メチルフェノール等のリニア型5核体フェノール化合物

等のリニア型ポリフェノール化合物；

#### 【0045】

ビス(2,3-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、2,3,4-トリヒドロキシフェニル-4'-ヒドロキシフェニルメタン、2-(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)-2-(2',3',4'-トリヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-2-(2',4'-ジヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)-2-(3'-フルオロ-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチルフェニル)プロパ

ンなどのビスフェノール型化合物；

1- [1- (4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル] -4- [1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、1- [1- (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル] -4- [1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、などの多核枝分かれ型化合物；

1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサンなどの縮合型フェノール化合物などが挙げられる。

これらは1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0046】

上記一般式 (c-1) で表される化合物のフェノール性水酸基の全部又は一部をナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化する方法は、常法により行うことができる。

例えば、ナフトキノンジアジドスルホンクロライドを上記一般式 (c-1) で表される化合物と縮合させることにより得ることができる。

具体的には、例えば上記一般式 (c-1) で表される化合物と、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4 (又は5) -スルホンクロライドとを、ジオキサン、*n*-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン等の有機溶媒に所定量溶解し、ここにトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、炭酸アルカリ、炭酸水素アルカリ等の塩基性触媒を1種以上を加えて反応させ、得られた生成物を水洗、乾燥して調製することができる。

#### 【0047】

(C) 成分としては、これら例示した好ましいナフトキノンジアジドエステル化物の他に、他のナフトキノンジアジドエステル化物も用いることができ、例えばポリヒドロキシベンゾフェノンや没食子酸アルキル等のフェノール化合物とナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化反応生成物なども用いられ得る。

これら他のナフトキノンジアジドエステル化物の使用量は (C) 成分中、80質量%以下、特に50質量%以下であることが、本発明の効果の向上の点から好ましい。

## 【0048】

フォトレジスト組成物中の (C) 成分の配合量は、(A) 成分と (B) 成分との合計量に対し 1～30 質量%、好ましくは 2～10 質量%とされる。

感光剤の配合量を上記下限値未満にすると当該効果が得られず、上限値を超えると、感度の低下や断面形状の垂直性が低下し、パターンに忠実な画像をえることが困難となり好ましくない。

## 【0049】

## &lt; (D) 成分 &gt;

(B) 成分は、上記一般式 (d-1) で表される溶解促進剤である。(D) 成分を上記 (A) 成分及び (B) 成分と組み合わせて配合することにより、レジストの耐熱性を大きく落とすことなく、さらに解像性が向上する。この効果は、特に、例えば 3  $\mu$ m 以上の厚膜条件下において顕著である。

## 【0050】

一般式 (d-1) 中、R41～R43 はそれぞれ独立に、低級アルキル基 (直鎖でも分岐でもよく、好ましくは炭素原子数 1～5、より好ましくは炭素原子数 1～3)、シクロアルキル基 (好ましくは炭素原子数 5～7)、又は低級アルコキシ基 (直鎖でも分岐でもよく、好ましくは炭素原子数 1～5、より好ましくは炭素原子数 1～3) を表す。R41～R43 で置換されていないほど、また、R41～R43 が嵩高くない基であるほど、(D) 成分の溶解促進効果が高くなる。したがって、R41～R43 の有無及び R41～R43 の種類は、上記 (B) 成分と同様、(A) 成分のアルカリ溶解性等を考慮して、適宜決定すればよい。

p、q は 1～3、好ましくは 1～2 の整数を表す。

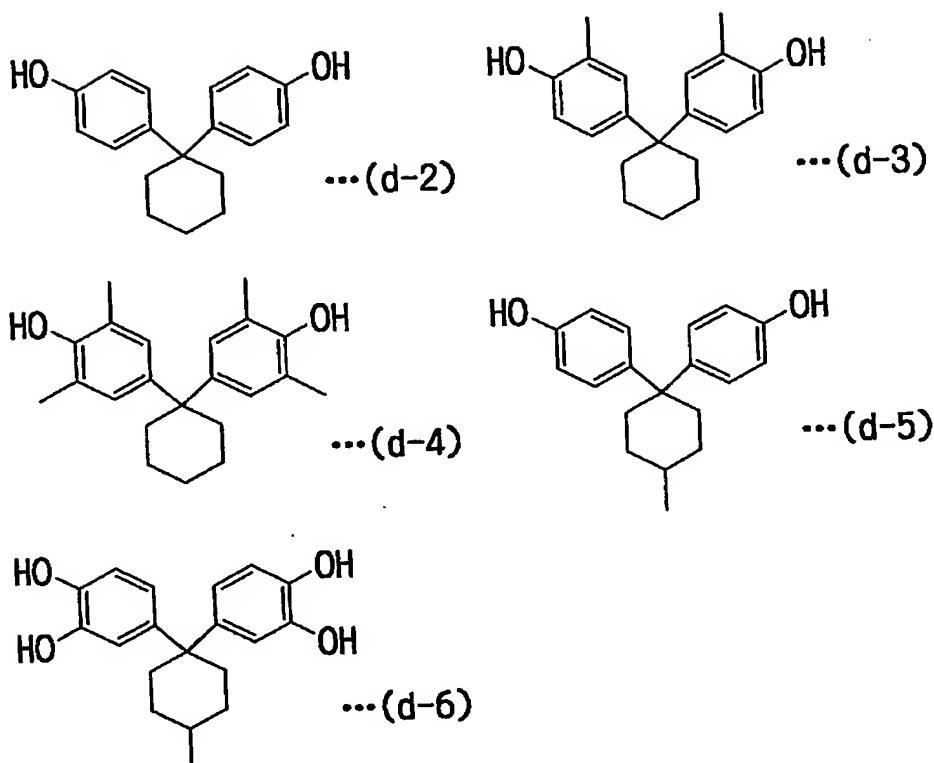
r、s、t は 0、又は 1～3 の整数を表す。

## 【0051】

(D) 成分として、より具体的には、下記式 (d-2) ～ (d-6) で表される化合物が挙げられる。

## 【0052】

## 【化 11】



## 【0053】

(D) 成分は、一種単独でも、また二種以上を混合して用いてもよい。

(D) 成分の配合量は、前記 (A) 成分に対して、好ましくは 30 質量%以下、より好ましくは 5～20 質量%である。配合量を上記範囲内とすることにより、耐熱性を大きく落とすことなく、露光余裕度を上げることができ、さらに解像性を向上することができる。

また、(D) 成分と前記 (B) 成分との合計量は、前記 (A) 成分に対して、10～40 質量%であることが好ましい。

## 【0054】

## &lt;その他の成分&gt;

本発明のポジ型フォトリソレジスト組成物には、さらに、必要に応じて、基板との密着性を上げるための密着性向上剤、増感剤、高沸点有機溶剤、及び当該技術分野で慣用されている各種添加剤が配合されていてもよい。

## 【0055】

## ・密着性向上剤

密着性向上剤としては、特開昭62-262043号公報、特開平11-223937号公報などに記載されている密着性向上剤を挙げることができ、例えば、6-メチル-8-ヒドロキシキノリン、6-エチル-8-ヒドロキシキノリン、5-メチル-8-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン、8-アセチルオキシキノリン、4-ヒドロキシプテリジン、2,4-ジヒドロキシプテリジン、4-ヒドロキシプテリジン-2-スルホン酸、2-エチル-4-ヒドロキシプテリジン、1,10-フェナントロリン、5,6-ジメチル-1,10-フェナントロリン、3,8-ジメチル-1,10-フェナントロリン、3,8-ジヒドロキシ-1,10-フェナントロリン、5-カルボキシ-1,10-フェナントロリン、5,6-ジヒドロキシ-1,10-フェナントロリン、1,10-フェナントロリン-5-スルホン酸、4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジル、2,2'-ビピリジル、2,2'-ビピリジル-5-カルボン酸、5,5'-ジクロロ-2,2'-ビピリジル、3,3'-ジヒドロキシ-2,2'-ビピリジル、3,3'-ジメルカプト-2,2'-ビピリジル等が挙げられる。

## 【0056】

また、とくに環上に、下記一般式(e-1)及び(e-2)で表される結合から少なくとも1つと、下記一般式(e-3)で表される結合から少なくとも1つとを有する芳香族性の複素環化合物を配合することにより、ポジ型フォトレジスト組成物の基板に対する接着性を著しく高めることができる。

## 【0057】

## 【化12】



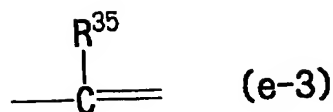
## 【0058】

(式中、R<sup>44</sup>は、水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す)

## 【0059】



## 【化13】



## 【0060】

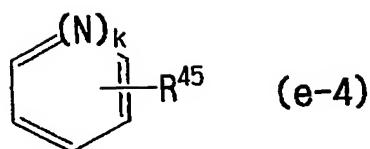
(式中、R<sup>45</sup>は、水酸基又は水酸基が置換した炭素原子数1～5の直鎖又は分枝状のアルキル基を表す)

## 【0061】

前記複素環化合物としては、例えば「有機化合物構造式インデックス」(昭和52年12月20日発行、丸善(株))のpp. 362-401に記載されているインドール系化合物、インドリン系化合物、インジゴ系化合物等の窒素1原子の5員環骨格を有するもの；ピリジン系化合物、キノリン系化合物、ヒドロキノリン系化合物、イソキノリン系化合物、アクリジン系化合物、ベンゾキノリン系化合物、ナフトキノリン系化合物、フェナントロリン系化合物等の窒素1原子の6員環骨格を有するもの；ピラゾール系化合物、イミダゾール系化合物、イミダゾリン系化合物、ベンゾイミダゾール系化合物等の窒素2原子の5員環骨格を有するもの；ジアジン系化合物、ヒドロピリジン系化合物、ベンゾジアジン系化合物、ジベンゾジアジン系化合物等の窒素2原子の6員環骨格を有するもの；トリアゾール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等の窒素3原子の5員環骨格を有するもの；トリアジン系化合物等の窒素3原子の6員環骨格を有するもの；テトラゾール、ペンテトラゾール等の窒素4原子の5員環骨格を有するもの；1, 2, 4, 5-テトラジン等の窒素4原子の6員環骨格を有するもの；その他プリン系化合物、プテリジン系化合物、アロキサジン系化合物、2H-ピロール等が挙げられる。これらの中でも、下記一般式(e-4)で表される化合物は、スカムの発生を抑制し、かつ基板に対する接着性に優れたポジ型フォトリジスト組成物を提供できる点で好ましく、とくに2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジンは好ましい。

## 【0062】

【化14】



【0063】

(式中、 $k$  は 1～3 の整数を表し、 $R^{45}$  は前記と同様の意味を表す)

【0064】

密着性向上剤の添加量は、前記 (A) 成分、(B) 成分、及び、所望により配合される前記 (C) 成分、及び (D) 成分の合計量に対して、0.1～1.0 質量%、とくに 0.2～0.7 質量% が好ましく、0.1 質量% 未満であると、ポジ型フォトリソ組成物の基板に対する接着性の向上効果が十分でなく、1.0 質量% を超えると、解像性の低下とスペースパターン上部が広がる傾向が大きくなり、また現像後の基板上に若干スカムを発生させる傾向があるため、好ましくない。

【0065】

・高沸点有機溶剤

また、本発明では、所望により沸点が 200～350℃ 程度の高沸点有機溶剤の中から選ばれる少なくとも 1 種を配合することにより、レジスト被膜のバルク効果すなわち膜密度の偏りを小さくすることができ、ポジ型フォトリソ組成物を用いて、表面に段差のある基板上に厚膜のレジスト被膜を形成した場合でも、垂直性に優れるレジストパターンを形成することができ好ましい。また、プリベーク処理、及び PEB (露光後加熱) 処理の条件 (加熱時間、加熱手段など) によらずに、良好なレジストパターンの形成が可能となり好ましい。

【0066】

上記高沸点有機溶剤としては、例えば酢酸ベンジル、サリチル酸イソアミル、サリチル酸メチル、サリチル酸ベンジル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジメチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、安息香酸プロピル、安息香酸ベンジル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、1,3-オクテングリコール

、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチラート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、2-エチルヘキサン酸、カプリル酸、カプロン酸、カテコール、オクチルフェノール、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。これらは単独でも、また2種以上混合して用いてもよい。中でも沸点が250～350℃のものが好ましく、とくにサリチル酸ベンジルは好適である。高沸点有機溶剤の配合量は、前記(A)成分、(B)成分、及び、所望により配合される前記(C)成分、及び(D)成分の合計量に対して、3～15質量%、とくに6～12質量%が好ましく、3質量%未満であると、上記の現象を抑える効果に乏しく、15質量%を超えると、スペースパターン上部が広がるなどにより断面形状の垂直性が悪くなり好ましくない。

#### 【0067】

##### ・各種添加成分

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、解像度、露光余裕度、残膜率の向上を目的として、p-トルエンスルホン酸クロライド(PTSC)、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、1,4-ビス[1-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)イソプロピル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)イソプロピル]ベンゼン等を、組成物に対しそれぞれ0.01～10質量%程度の範囲内で添加してもよい。

#### 【0068】

また本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、さらに必要に応じて、相容性のある添加物、例えばハレーション防止のための紫外線吸収剤、例えば4-ジメ

チルアミノ-2', 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、5-アミノ-3-メチル-1-フェニル-4-(4-ヒドロキシフェニルアゾ)ピラゾール、4-ジメチルアミノ-4'-ヒドロキシアゾベンゼン、4-ジエチルアミノ-4'-エトキシアゾベンゼン、4,4'-ジエチルアミノアゾベンゼン、クルクミン等や、ストリエーション防止のための界面活性剤、例えばフロラードFC-430、FC431（商品名、住友3M（株）製）、エフトップEF122A、EF122B、EF122C、EF126（商品名、トーケムプロダクツ（株）製）、メガファックR-08（大日本インキ化学工業（株）製）等のフッ素系界面活性剤などを、本発明の目的に支障のない範囲で添加含有させることができる。

#### 【0069】

本発明のポジ型ホトレジスト組成物は、前記（A）成分と（B）成分、および必要に応じて添加される前記（C）成分、（D）成分、および各種添加成分とを、適当な溶剤に溶解して溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、従来のポジ型ホトレジスト組成物に用いられる溶剤を挙げることができ、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；および乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。とくにアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類が好ましい。なお、溶剤は単独で用いても良いが、3  $\mu$ m以上、とくに3～10  $\mu$ m程度の厚膜条件で良好な成膜性を得

るため、2種以上の溶剤を組合せて用いてもよい。

#### 【0070】

これらの溶剤の使用量は、例えばスピコート法を用いて、例えば $3\mu\text{m}$ 以上の膜厚を得るためには、ポジ型フォトレジスト組成物における固形分濃度が30質量%から65質量%になる範囲とすることが好ましい。固形分濃度が30質量%未満の場合は、例えば $3\mu\text{m}$ 以上の膜厚の厚膜を得ることが困難であり、65質量%を超えると組成物の流動性が著しく悪化し、取り扱いが困難な上、スピコート法では、均一なレジストフィルムが得られにくい。

#### 【0071】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物の調製は、例えば、上記各成分を通常の方法で混合、攪拌するだけでよく、必要に応じディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用い分散、混合させてもよい。また、混合した後で、さらにメッシュ、メンブレンフィルターなどを用いてろ過してもよい。

#### 【0072】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、支持体上に、 $3\sim 30\mu\text{m}$ 、より好ましくは $3\sim 20\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3\sim 10\mu\text{m}$ の膜厚の厚膜フォトレジスト層を形成するのに適している。

#### 【0073】

##### 《レジストパターン形成方法》

次に、本発明のレジストパターン形成方法の好適な一例を示す。

まず、Si、Fe-Ni合金（パーマロイ）、Cu等の基板上に、前記（A）成分及び（B）成分、及び所望により配合される前記（C）成分、（D）成分、及び、各種添加成分を前記したような適当な溶剤に溶かした溶液をスピナー等で塗布し、乾燥して感光層を形成させ、次いで $365\text{nm}$ 付近の波長の光を発光する光源、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯を用い、所望のマスクパターンを介して露光する。次に必要に応じてPEB（露光後加熱）処理を行い、これを現像液、例えば1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液のようなアルカリ性水溶液に浸漬するなどして露光部を溶解除去することにより、マスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

## 【0074】

なお、 $3\mu\text{m}$ 以上、とくに $6\sim 8\mu\text{m}$ 程度の厚膜条件下で、幅 $0.8\mu\text{m}$ 以下の高アスペクト比のレジストパターンを形成する場合においては、所望により、酸架橋性材料を用いた公知のパターン形成方法も利用できる。当該パターン形成方法としては、レジストパターンが描かれた基板の全面に酸の作用により架橋反応を起こす酸架橋性材料の被膜を形成する工程、加熱処理を行いレジストパターン表面から拡散する酸の作用によりレジストパターンに接する部分の前記酸架橋性材料を架橋させる工程、現像液により架橋していない領域の前記酸架橋性材料を除くことにより、酸架橋性材料の被膜を形成する前のレジストパターンのスペース幅より狭い幅のレジストパターンを形成する工程、を有するレジストパターンの形成方法や、レジストパターンが描かれた基板の全面に酸の作用により架橋反応を起こす酸架橋性材料の被膜を形成する工程、紫外線照射による全面露光又は選択的露光を行い、レジストパターン表面あるいは内部に酸を発生させる工程、加熱処理を行いレジストパターン表面から拡散する酸の作用によりレジストパターンに接する部分の前記酸架橋性材料を架橋させる工程、現像液により架橋していない領域の前記酸架橋性材料を除くことにより、酸架橋性材料の被膜を形成する前のレジストパターンのスペース幅より狭い幅のレジストパターンを形成する工程、を有するレジストパターンの形成方法などが知られている。前記酸架橋性材料、及び現像液としては、特に限定はなく、例えば特開平11-204399号公報に記載のものを挙げることができる。

## 【0075】

上述のようにして得られるレジストパターンは、解像性が高く、且つ垂直性が高い。また、レジストパターン形成時の露光余裕度も大きく、露光量に対する寸法制御が容易である。

## 【0076】

## 【実施例】

「レジスト膜厚 $7\mu\text{m}$ での評価」

以下、レジスト膜厚 $7\mu\text{m}$ での本発明を実施例及び比較例によりさらに説明する。なお、ポジ型フォトリソ組成物の諸物性は次のようにして求めた。

## (1) 断面形状評価:

試料をスピナーを用いてヘキサメチルシラザン (HMDS) 処理された Si 基板上に塗布し、これをホットプレート上で  $110^{\circ}\text{C}$ 、90 秒間乾燥して膜厚  $7.0\ \mu\text{m}$  のレジスト膜を得た。

次いで、この膜に、所定の遮光パターンが描かれたマスクを介し、縮小投影露光装置 NSR-2005i10D (ニコン社製、 $\text{NA}=0.50$ ) を用いて、マスク寸法  $0.50\ \mu\text{m}$  のスペースラインが  $0.80\ \mu\text{m}$  に仕上がるように 1.5 秒間露光したのち、 $110^{\circ}\text{C}$ 、90 秒間の PEB (露光後加熱) 処理を行った。

次いで、現像操作として、 $23^{\circ}\text{C}$  の 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液を基板上に適用し、60 秒間保持した後、スピナーの回転により振り切りを行った。

この現像操作を必要回数繰り返した後、30 秒間水洗し、乾燥して、得られたマスク寸法  $0.5\ \mu\text{m}$  幅のスペースラインを  $0.80\ \mu\text{m}$  に仕上げたときの断面形状を SEM (走査型電子顕微鏡) 写真にて観察し、パターン底部から膜厚方向に高さ  $3.5\ \mu\text{m}$  部での幅 (T) に対するパターン底部の幅 (B) の比率 ( $B/T$ ) が、 $0.85 \leq (B/T) \leq 1.0$  のものを○、 $0.70 \leq (B/T) < 0.85$  のものを△、 $(B/T) < 0.70$ 、又は  $1.0 < (B/T)$  のものを×として表した。また、露光量をどのように調整してもマスク寸法  $0.50\ \mu\text{m}$  幅のスペースパターンが  $\leq 0.80\ \mu\text{m}$  に仕上がらないものは××とした。

## 【0077】

## (2) 現像速度評価

上記  $23^{\circ}\text{C}$  の 2.38 質量% TMAH 水溶液を基板上に適用し、60 秒間保持した後、スピナーの回転により振り切る現像操作の必要繰り返し回数が 4 回であるものを○、5 回であるものを△、6 回以上であるものを×とした。

## 【0078】

## (3) 解像性評価

EOP (マスク寸法  $0.50\ \mu\text{m}$  のマスクを使い、バイアスをかけてパターン寸法が  $0.80\ \mu\text{m}$  のスペースパターンとなるように形成したときの露光量) において、パターン底部の分離する最小マスク寸法 ( $\mu\text{m}$ ) を限界解像度とした。

また、 $\leq 0.80 \mu\text{m}$ に仕上がらないものを×とした。

#### 【0079】

##### (4) 耐熱性評価

試料をスピナーを用いてHMD S処理された基板の上に塗布し、これをホットプレート上で $100^\circ\text{C}$ 、90秒間乾燥して膜厚 $3.0 \mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。

次いで、この膜に、マスク寸法 $5 \mu\text{m}$ のマスク ( $5 \mu\text{m}$ ラインパターン形成用) を介し、縮小投影露光装置NSR-2005i10D (ニコン社製、 $\text{NA}=0.50$ ) を用いて $5 \mu\text{m}$ のラインパターンが形成されるように露光したのち、 $100^\circ\text{C}$ 、90秒間のPEB処理を行った。

次いで、現像操作として、 $23^\circ\text{C}$ の2.38質量%TMAH水溶液を基板上に適用し、60秒間保持した後、スピナーの回転により振り切りを行った。

この現像操作を2回繰り返した後、30秒間水洗し、乾燥して、得られた $5 \mu\text{m}$ ラインパターンが描かれた基板をホットプレート上で $130^\circ\text{C}$ 、600秒間の加熱処理を行った。

その後、 $5 \mu\text{m}$ ラインパターンの断面形状をSEM (走査型電子顕微鏡) 写真にて観察し、基板界面に対して、該基板界面とレジスト側壁との交点 (図1に示す点(a)) とレジストパターンのトップの角 (図1に示す点(b)) とを結んだ直線がなす角度を $\theta$ とし、 $\theta > 80^\circ$  の場合を○、 $80^\circ \geq \theta$  であつ、レジストパターントップの角が残っている場合を△、レジストパターントップの角がなくなり計測が不可能の場合を×として表した。

#### 【0080】

##### [合成例1]

ノボラック樹脂1の合成 ( $\text{m/p/235 TMP}=35/40/25$ 、 $\text{Mw}=4200$ 、 $\text{Mw/Mn}=2.5$ 、置換率=3.8モル%)

1. 分別操作による分子量 ( $\text{Mw}$ )、分散度 ( $\text{Mw/Mn}$ ) の制御

m-クレゾール、p-クレゾール、2, 3, 5-トリメチルフェノール (組成比35:40:25) とホルマリンとの脱水縮合反応により合成した重縮合物 ( $\text{Mw}=2600$ 、 $\text{Mw/Mn}=3.3$ 、トリマー以下の低核体の含有量=10.8質量%) 125 gを2リットルビーカーに入れ、これにメタノール830 gを



配合し、攪拌機を用いて溶解させた。

次いで、純水 313 g を加えて沈殿物を生成させ、これを取り出して、分子量、分散度が制御されたノボラック樹脂 (I) ( $M_w = 4300$ 、 $M_w/M_n = 2.5$ 、トリマー以下の低核体の含有量 = 3.5 質量%) を得た。

## 2. エステル化反応

当該重縮合物質 (b) 50 g と、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド 4 g (0.015 モル) を温度計、攪拌機、滴下ロートのついた 1 リットルの三つ口フラスコに入れ、これにジオキサン 162 g を加えて溶解させた後、滴下ロートからトリエチルアミン 3.0 g (0.030 モル) を加え室温で 1 時間攪拌を続けた。

その後、35% 塩酸水溶液 4.7 g (0.045 モル) を加え、さらに室温で 30 分攪拌を続けた後、ろ別することで赤褐色の液体を得た。

当該液体を、純水 1 リットルが入った 2 リットルビーカーに攪拌しながら加え、沈殿物を析出させた。

当該析出物をろ別し、得られた固形分を酢酸ブチルに溶解させた後、溶液を濃縮し、さらに乳酸エチルを加え、酢酸ブチルと乳酸エチルの混合溶液 (混合比 2 : 8) を溶媒とした、全フェノール性水酸基の 3.8 モル% が 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されたノボラック樹脂 (II) の溶液を得た。

### 【0081】

#### 実施例 1

(A) 成分: 合成例 1 のノボラック樹脂 (II) 100 質量部

(B) 成分: 上記式 (b-4) の化合物 18 質量部

上記成分を乳酸エチル、酢酸ブチル (8 : 2) 混合溶剤 155 質量部に溶解した後、これを孔径 0.1 ~ 0.2  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型フォトレジスト組成物を調製した。調製したポジ型フォトレジスト組成物について、前記 (1) ~ (4) の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

### 【0082】

#### 実施例 2

(A) 成分: 合成例 1 のノボラック樹脂 (II) 100 質量部

(B) 成分: 上記式 (b-4) の化合物 / 上記式 (d-2) の化合物 (1/1 (質量比))  
18 質量部

上記成分を乳酸エチル、酢酸ブチル (8:2) 混合溶剤 150 質量部に溶解した後、これを孔径 0.1~0.2  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型フォトレジスト組成物を調製した。調製したポジ型フォトレジスト組成物について、前記 (1) ~ (4) の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

#### 【0083】

##### 比較例 1

実施例 1 の (B) 成分を 1- [1- (4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル] -4- [1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼンに変更した以外は実施例 1 と同様にして、ポジ型フォトレジスト組成物を調製した。調製したポジ型フォトレジスト組成物について、前記 (1) ~ (4) の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

#### 【0084】

##### 比較例 2

実施例 1 の (B) 成分をビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタンに変更した以外は実施例 1 と同様にして、ポジ型フォトレジスト組成物を調製した。調製したポジ型フォトレジスト組成物について、前記 (1) ~ (4) の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

#### 【0085】

##### 比較例 3

実施例 1 の (B) 成分を 1- [1- (4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル] -4- [1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン / 上記式 (d-2) の化合物 (1/1 (質量比)) に変更した以外は実施例 1 と同様にして、ポジ型フォトレジスト組成物を調製した。調製したポジ型フォトレジスト組成物について、前記 (1) ~ (4) の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

#### 【0086】

##### 比較例 4

実施例 1 において、(A) 成分に代えて、アルカリ可溶性樹脂としてノボラッ

ク樹脂 (I)、及び感光剤として 1-[1-(4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル]-4-[1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン中の全フェノール性水酸基の水素原子の 2 mol % が 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基で置換されている感光剤を配合した以外は実施例 1 と同様にして、ポジ型フォトレジスト組成物を調製した。調製したポジ型フォトレジスト組成物について、前記 (1) ~ (4) の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

## 【0087】

【表 1】

	断面形状	現像速度	解像性	耐熱性
実施例 1	○	○	0.50	○
実施例 2	○	○	0.45	△
比較例 1	△	△	0.50	×
比較例 2	×	×	0.50	×
比較例 3	△	×	0.50	×
比較例 4	×	△	×	×

## 【0088】

これらの結果から、特定の (A) 成分と (B) 成分とを配合した実施例 1 のポジ型フォトレジスト組成物は、形成されるレジストパターン側壁の断面形状 (垂直性)、現像速度、解像性、耐熱性の全ての項目に優れていた。また、(D) 成分をさらに配合した実施例 2 のポジ型フォトレジスト組成物は、さらに解像性が向上していた。

これに対し、(B) 成分に代えて従来の溶解促進剤を用いた比較例 1 ~ 3 のポジ型フォトレジスト組成物を用いて得られたレジストパターンは、実施例 1 に比べ、耐熱性や現像速度が低く、また断面形状の垂直性も悪かった。また、比較例 3 では、(D) 成分を配合しても解像性の向上は見られなかった。

また、(A) 成分に代えて、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で水酸基が置換されていないアルカリ可溶性樹脂と感光剤とを配合した比較例 4 のポ

ジ型フォトリソレジスト組成物を用いたレジストパターンは、露光量をどのように調整してもマスク寸法  $0.50\ \mu\text{m}$  幅のスペースパターンが  $\leq 0.80\ \mu\text{m}$  に仕上がらなかった。

### 【0089】

「レジスト膜厚  $3\ \mu\text{m}$  での評価」

以下、レジスト膜厚  $3\ \mu\text{m}$  での本発明を実施例及び比較例によりさらに説明する。なお、ポジ型フォトリソレジスト組成物の諸物性は次のようにして求めた。

#### (1) 解像性評価:

試料をスピナーを用いてヘキサメチルシラザン (HMDS) 処理された Si 基板上に塗布し、これをホットプレート上で  $100^\circ\text{C}$ 、90 秒間乾燥して膜厚  $3.0\ \mu\text{m}$  のレジスト膜を得た。

次いで、この膜に、所定の遮光パターンが描かれたマスクを介し、縮小投影露光装置 NSR-2005i10D (ニコン社製、 $\text{NA}=0.50$ ) を用いて、 $1.5\ \mu\text{m}$  の L (ライン) / S (スペース) = 1/1 のマスク寸法どおりに仕上がるように露光したのち、 $100^\circ\text{C}$ 、90 秒間の PEB (露光後加熱) 処理を行った。

次いで、現像操作として、 $23^\circ\text{C}$  の 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液を基板上に適用し、60 秒間保持した後、スピナーの回転により振り切りを行った。

この現像操作を 2 回繰り返した後、30 秒間水洗し、乾燥して、得られた L/S = 1/1 のパターンを SEM (走査型電子顕微鏡) 写真にて観察し、膜減りが無く、L/S = 1/1 のパターンが解像する限界マスク寸法 (M) が、 $M \leq 0.6\ \mu\text{m}$  であるものを○、 $0.6 < M$  であるものを×とした。

### 【0090】

#### (2) 感度評価:

解像性評価と同様にして、露光、現像操作を行い、 $1.5\ \mu\text{m}$  の L (ライン) / S (スペース) = 1/1 のマスク寸法どおりに仕上がる露光時間 (T) が  $T < 1$  秒を○、 $1\ \text{秒} \leq T$  を×とした。

### 【0091】

## (3) 基板からの反射耐性評価:

解像性評価で用いた基板を  $1\ \mu\text{m}$  の段差パターンが刻み込まれた A1 基板に変更した以外は同様にして露光、現像を行った後、SEM (走査型電子顕微鏡) 写真にて得られたレジストパターンを観察し、基板段差からの反射の影響で、 $1.0\ \mu\text{m}$  の  $L/S = 1/1$  のパターンが形成できるものを○、形成できないものを×とした。

## 【0092】

## 実施例 3

- (A) 成分: 合成例 1 のノボラック樹脂 (I I) 100 質量部  
(B) 成分: 上記式 (b-4) の化合物 18 質量部  
(C) 成分: 上記式 (c-3) の全フェノール性水酸基の水素原子の 2 mol % が 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基で置換されている感光剤 9 質量部

上記成分を乳酸エチル、酢酸ブチル (8:2) 混合溶剤 190 質量部に溶解した後、これを孔径  $0.1 \sim 0.2\ \mu\text{m}$  のメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型フォトレジスト組成物を調製した。調製したポジ型フォトレジスト組成物について、前記 (1) ~ (3) の評価を行った。その結果を表 2 に示す。

## 【0093】

## 比較例 5

実施例 1 の成分の内 (C) 成分を含有しないこと以外は実施例 1 と同様にしてポジ型フォトレジストを調整した。調製したポジ型フォトレジスト組成物について、前記 (1) ~ (3) の評価を行った。その結果を表 2 に示す。

## 【0094】

## 比較例 6

実施例 1 の (C) 成分を 40 重量部にした以外は実施例 1 と同様にしてポジ型フォトレジストを調整した。調製したポジ型フォトレジスト組成物について、前記 (1) ~ (3) の評価を行った。その結果を表 2 に示す。

## 【0095】

【表 2】

	解像性	感度	基板からの反射耐性
実施例3	○	○	○
比較例5	○	○	×
比較例6	×	×	—

## 【0096】

これらの結果から、実施例3では、特定の(A)成分と(B)成分に(C)成分を加えることで、解像性、感度を低下することなく、比較的薄い膜厚での基板からの反射の影響を低減することができた。

比較例5では、基板からの反射を低減できず、比較例6では、著しい感度、解像力の低下により、 $1.5\mu\text{m}$ のL(ライン)/S(スペース)=1/1の解像自体ができなかった。

## 【0097】

## 【発明の効果】

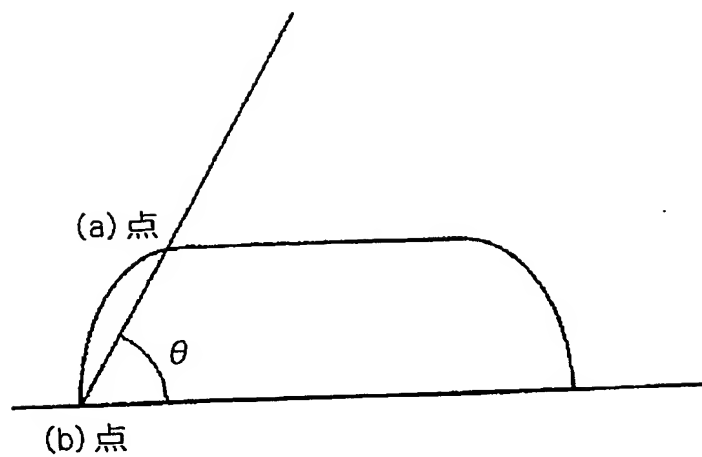
本発明によれば、耐熱性、溶解性が高く、且つ解像性、垂直性に優れるパターンを形成することができるポジ型フォトリソ組成物、及びレジストパターンの形成方法が提供される。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 基板界面とレジストパターン側壁との交点(a点)と、レジストパターントップの角(b点)とを結んだ直線と基板界面とのなす角度 $\theta$ を説明した図である。

【書類名】 図面

【図 1】



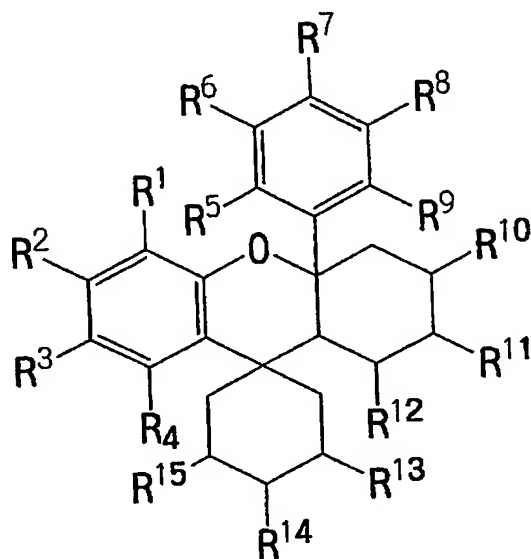
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、溶解性が高く、且つ解像性、垂直性に優れるパターンを形成することができるポジ型フォトリソ組成物、及びレジストパターンの形成方法を提供すること。

【解決手段】 (A) 全フェノール性水酸基の水素原子の一部が1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂と、(B) 下記一般式(I)で表される溶解促進剤とを含むことを特徴とするポジ型フォトリソ組成物。

【化1】



...(b-1)

【選択図】 なし



## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-197874
受付番号	50301180336
書類名	特許願
担当官	北原 良子 2413
作成日	平成 15 年 7 月 24 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000220239
【住所又は居所】	神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地
【氏名又は名称】	東京応化工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	志賀 正武
----------	-------

## 【代理人】

【識別番号】	100106909
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3-23-3 ORビル
【氏名又は名称】	棚井 澄雄

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	青山 正和
----------	-------

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	鈴木 三義
----------	-------

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100106057
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	柳井 則子
----------	-------

特願 2 0 0 3 - 1 9 7 8 7 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 0 2 3 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名

東京応化工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**